

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 76 28595

(54) **Procédé de préparation d'émulsions aqueuses de polymères d'addition avec émulsifiant incorporé.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). **C 08 F 2/24.**

(22) Date de dépôt **23 septembre 1976, à 14 h 46 mn.**

(33) (32) (31) **Priorité revendiquée : Demande de brevet déposée aux Pays-Bas le 25 septembre 1975, n. 75/11.275 au nom de la demanderesse.**

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande **B.O.P.I. — «Listes» n. 16 du 22-4-1977.**

(71) **Déposant : SYNRES INTERNATIONAAL B.V., résidant aux Pays-Bas.**

(72) **Invention de :**

(73) **Titulaire : Idem (71)**

(74) **Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Paillet, Martin et Schrimpf.**

L'invention concerne la préparation d'émulsifiants insaturés éthyléniques, ainsi que l'application de ces émulsifiants pour la préparation d'émulsions de polymères vinyliques en phase aqueuse.

5 On sait que des monomères insaturés oléfiniques en dispersion aqueuse peuvent être polymérisés en émulsion d'un polymère ou copolymère d'addition. De telles émulsions sont beaucoup utilisées pour la préparation de peintures et laques. On peut obtenir les émulsions par polymérisation d'un ou
10 plusieurs monomères dans une phase aqueuse en présence d'un système de catalyseurs convenable et des émulsifiants, stabilisants et/ou colloïdes protecteurs nécessaires et autres additifs.

Les émulsifiants sont nécessaires pour disperser les
15 monomères dans la phase aqueuse et maintenir sous forme émulsifiée les particules de polymère formées. On utilise dans la plupart des cas des émulsifiants qui ne sont pas copolymérisables avec les monomères utilisés. Il a déjà été proposé de se servir d'émulsifiants comportant des groupes insaturés
20 éthyléniques, grâce auxquels ils se trouvent incorporés dans le polymère. Ces émulsifiants possèdent comme groupe hydrophile un groupe acide sulfonique ou un groupe sulfonate, voir le brevet français no. 1.566.600. L'inconvénient de ces émulsifiants et leur stabilité limitée à l'hydrolyse, pour certains types une
25 vitesse de polymérisation faible, et le fait que ces émulsifiants sont à l'origine du jaunissement des couches de finissage que l'on obtient en utilisant ces polymères.

On obtient selon l'invention des émulsions aqueuses de polymères d'addition par polymérisation d'un ou plusieurs
30 monomères insaturés oléfiniques dans l'eau en présence d'un ou plusieurs émulsifiants et autres agents divers, en utilisant comme émulsifiant un composé ayant la formule $(R_0)(T_0)PO(OH)$, dans laquelle R représente un radical alcool dérivé d'un alcool insaturé oléfinique polymérisable avec de 2 à 12 atomes de carbone
35 ou encore un groupe AB dans lequel A est un radical acide dérivé d'un acide carboxylique insaturé polymérisable avec de 3 à 25 atomes de carbone et B un radical dérivé d'un diol, et dans laquelle T_0 représente un radical dérivé d'un alcool aliphatique

ramifié ou non avec de 6 à 22 atomes de carbone ou d'un alkylphénol polyoxyalkylé avec de 7 à 30 atomes de carbone ou d'un produit d'addition de l'oxyde d'éthylène et d'un alcool ayant de 6 à 22 atomes de carbone ou enfin d'un produit d'addition d'un oxyde d'hydrocarbure mono-oléfinique ayant au moins 3 atomes de carbone et d'un alcool avec 1 à 15 atomes de carbone.

Il est ainsi possible d'obtenir des émulsions stables faciles à mélanger avec des pigments et que l'on peut transformer en peintures stables. Les émulsions moussent peu et peuvent être mises en oeuvre comme couches de finissage avec des propriétés mécaniques améliorées, en particulier une meilleure résistance au traitement à la brosse.

Il est possible de préparer les émulsifiants copolymérisables de différentes façons. On peut faire réagir de l'oxychlorure de phosphore avec les composés hydroxylés ROH et TOH. On peut également faire réagir le composé TOH avec une quantité environ équimolaire de pentoxyde de phosphore puis estérifier ensuite le composé ROH avec le produit de réaction. On peut également faire réagir d'abord le composé ROH avec du pentoxyde de phosphore ou de l'acide polyphosphorique, comme cela a été décrit dans les brevets des Etats-Unis 3.574.794 et 3.855.364, puis faire réagir le produit de réaction formé avec le composé TOH. L'utilisation de l'oxychlorure de phosphore ou de l'acide polyphosphorique comme agent d'estérification présente cependant l'inconvénient de la formation d'acide chlorhydrique ou phosphorique comme sous-produit. On prépare de préférence l'émulsifiant en faisant réagir d'abord du pentoxyde de phosphore avec de 1 à 3, plus particulièrement de 1,5 à 2 moles du composé ROH, à une température inférieure à 45 °C et si nécessaire en présence d'un inhibiteur de polymérisation. On fait réagir ensuite à une température comprise entre 20 °C et environ 80 °C le produit de réaction formé avec le composé TOH dans des proportions de 0,75 à 1,5, plus particulièrement environ 1 mole de TOH par mole de pentoxyde de phosphore mise en jeu à l'origine, ici également en présence si nécessaire d'un inhibiteur de polymérisation. La préparation peut s'effectuer au besoin dans un solvant ou agent de répartition inerte.

On obtient ainsi un mélange de composés contenant principalement, outre l'émulsifiant $(TO)(RO)PO(OH)$, les composés $(RO)_1PO(OH)_2$, $(RO)_2PO(OH)_1$ et $(TO)_2PO(OH)_1$, à côté de traces d'acide

phosphorique et de tri-esters phosphoriques. Une purification de l'émulsifiant copolymérisable n'est pas nécessaire. Les composés $(RO)_nPO(OH)_{3-n}$ avec $n = 1$ ou 2 sont des stabilisants d'émulsion copolymérisables, le di-ester présentant en outre quelque effet réticulant. Le composé $(TO)_2PO(OH)_1$ est un émulsifiant non copolymérisable. Il est par conséquent possible d'utiliser avec succès tel quel le mélange de composés ci-dessus pour de la polymérisation en émulsion de composés insaturés.

La fonction hydrophile de l'émulsifiant repose sur la présence du groupe phosphorique acide.

La fonction hydrophobe de l'émulsifiant repose sur la présence du radical $TO-$. Ce radical peut être dérivé d'un mono-alcool aliphatique ayant de 6 à 22 atomes de carbone, tel par exemple qu'hexanol, n-octanol, alcools caprylique, laurique, cétylique, isotridécylrique ou octadécylrique. Le radical TO peut également être dérivé d'un alkylphénol polyoxyalkylé ayant de 7 à 30 atomes de C, ou d'un alcool supérieur polyoxyalkylé avec de 6 à 22 atomes de carbone. Des exemples en sont les produits de condensation d'une à 40 molécules d'oxyde d'éthylène avec une molécule de nonylphénol, dibutylphénol, dodécylphénol ou dioctylphénol, ou d'alcool laurique, de n-octanol ou d'alcool tridécylrique. Le radical $TO-$ peut encore être dérivé d'un copolymère séquencé d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène étherifié à l'une de ses extrémités avec un radical hydrocarbure ayant un à 15 atomes de carbone, ou d'un polypropylèneglycol ou autre polyoxyalkylène-glycol monoétherifié de ce type dans lequel les unités oxyalkylène contiennent au moins 3 atomes de C, par exemple le monométhoxyheptapropylèneglycol.

De préférence $TO-$ est dérivé d'un alcool supérieur ou d'un produit d'addition du polyoxyde d'éthylène avec un alcool ou un alkylphénol.

Le groupe $RO-$ peut être dérivé d'un alcool insaturé polymérisable tel qu'alcools allylique, crotylique, cinnamique, undécylénique ou avoir la forme d'un dérivé de l'alcool vinylique.

Les esters phosphoriques vinyliques ne sont pas préparés par estérification directe au pentoxyde de phosphore. Le groupe $RO-$ est cependant dérivé de préférence d'un hydroxyalkylester ou d'un

polyoxyalkylène-ester d'un acide carboxylique insaturé polymérisable, correspondant à la formule A-B-OH. Dans celle-ci, A est dérivé d'un acide carboxylique insaturé polymérisable ayant de 3 à 25 atomes de carbone, comme les acides acrylique, méthacrylique ou crotonique, ou un monoester des acides maléique, fumarique ou itaconique et d'un alcool aliphatique contenant 1 à 20 atomes de carbone, comme le méthanol, éthanol, butanol, ou hexanol. B est ici un radical dérivé d'un diol. Le diol peut être un diol aliphatique ou cyclo-aliphatique ramifié ou non avec 2 à 20 atomes de carbone ou un polyoxyalkylènediol avec 2 à 100 de préférence 2 à 10 unités dérivées de l'éthylèneglycol, du propylèneglycol, 1.2-butylèneglycol ou 1.4-butylèneglycol. Le diol peut également comprendre des groupes aromatiques ou être une polylactone avec hydroxyles terminaux ayant un poids moléculaire compris entre 200 et 1000. Le diol peut être par exemple l'éthylèneglycol, le propanediol 1,2, le propanediol 1,3, le butanediol 1,4, le butanediol 1,2, le décanediol 1,2, le dodécanediol 1,2, l'hexanediol 1,6, le 1.4 bis (hydroxyméthyl)-cyclohexane, le 1.4 bis (hydroxyméthyl)benzène, l'hexanediol 1.2 diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, le dipropylèneglycol, le tétrapropylèneglycol, le dibutylèneglycol et autres polyoxyalkylèneglycols ou polycaprolactonediois supérieurs. On utilise de préférence des émulsifiants avec la formule (RO)(TO)PO(OH) dans laquelle RO- est dérivé d'un hydroxyalkylester de l'acide acrylique, méthacrylique ou crotonique, dans lequel le groupe alkyle ramifié ou non comprend 2 à 6 atomes de carbone, sous la forme d'un produit de réaction tel que décrit ci-dessus.

L'utilisation de mélanges de l'émulsifiant avec les autres esters phosphoriques a pour effet d'augmenter encore la stabilité de l'émulsion. On observe en outre une accélération du durcissement via les groupes époxydiques ou hydroxyles.

Les émulsifiants copolymérisables obtenus selon l'invention sont utilisés pour réaliser des polymérisations en émulsion de monomères vinyliques. De telles polymérisations sont universellement connues.

Si seule la fonction émulsifiante est importante, l'émulsifiant selon l'invention est en général utilisé dans une

quantité comprise entre 0,1 et 10 %-poids plus particulièrement entre 0,5 et 5 %-poids calculée sur la quantité de monomères. Si l'on utilise un mélange de réaction contenant comme décrit ci-dessus encore d'autres esters phosphoriques, on peut utiliser ce mélange dans des quantités allant jusqu'à 25 %-poids de préférence jusqu'à 15 %-poids, calculées sur la quantité de monomères vinyliques.

On peut si l'on veut utiliser également d'autres émulsifiants connus à côté de l'émulsifiant selon l'invention, spécialement des émulsifiants non ioniques comme par exemple le nonylphénoxypolyéthylèneglycol ou des copolymères séquencés oxyde d'éthylène-oxyde de propylène. On peut également utiliser des colloïdes protecteurs.

Les monomères utilisés pour la préparation des émulsions stables selon l'invention sont constitués totalement ou en grande partie de monomères ne comportant pas d'autres groupes réactifs que l'insaturation éthylénique.

Des exemples en sont les alkylacrylates, alkylméthacrylates, alkylmaléates, alkylfumarates, esters et éthers vinyliques, chlorure de vinyle, éthylène, butadiène, styrène, vinyltoluène, alpha-méthylstyrène, acrylonitrile. Dans la plupart des cas on utilise des mélanges de ces monomères dans le but de donner au polymère final les propriétés désirées. Dans de nombreux cas on utilise également, dans des quantités relativement faibles, des monomères comportant outre l'insaturation éthylénique encore d'autres groupes réactifs, comme par ex. des groupes carboxyliques, hydroxyles, amide, alkoxyméthoxyamide ou époxydiques. Des exemples de tels monomères sont les acides acrylique, méthacrylique, fumarique, crotonique, l'acrylate d'hydroxyéthyle, les méthacrylates d'hydroxyéthyle et d'hydroxypropyle, l'éther monoallylique d'éthylèneglycol, la méthylolacrylamide, la méthylolméthacrylamide, la n-butoxyméthylolacrylamide, la n-butoxyméthylolmétha. l'acrylate de glycidyle, le méthacrylate de glycidyle et l'éther glycidique d'alcool allylique.

La réalisation de la polymérisation en émulsion a été décrite dans d'innombrables publications et brevets. Nous renvoyons à Acrylic Resins Reinhold 1962 p. 112 et suivantes, à Acryl- en

Methacrylverbindungen, Springer Verlag 1967, p. 217-230, à Vinyl and Related Polymers p. 223 à 226.

La polymérisation peut être amorcée au moyen d'agents d'amorçage connus, solubles soit dans la phase aqueuse soit dans le monomère soit dans les deux. Des exemples de types de composés convenant ici sont les persulfates, peroxydes, hydroperoxydes, composés azoïques ou systèmes rédox. En fonction de la nature des monomères, des propriétés souhaitées du polymère et de la dimension désirée des particules de polymère, il est possible d'utiliser diverses sortes d'émulsifiants en combinaison.

On peut effectuer la polymérisation de différentes façons. En émulsifiant par exemple d'abord tous les monomères et autres composants dans l'eau puis en amorçant ensuite la polymérisation. Il est également possible de polymériser d'abord une partie des monomères en émulsion puis d'ajouter par étapes les autres monomères séparément ou mélangés. Il est encore possible de polymériser d'abord un monomère ou une combinaison de monomères d'un certain type et d'ajouter ensuite d'autres monomères ou combinaisons de monomères, ce qui entraîne la formation de particules de polymère avec une structure stratifiée. On peut également trouver une revue détaillée des différentes façons de polymériser dans le brevet français no. 2.193.036.

Durant la polymérisation d'autres composés peuvent également être présents, par exemple des agents régulateurs de longueur de chaîne, en particulier des mercaptans. Peuvent en outre être présents lors de la polymérisation ou ajoutés après celle-ci des produits tels que plastifiants, agents de réticulation, agents d'amélioration des propriétés rhéologiques, agents d'épaississement, colorants ou pigments, etc. L'émulsion peut éventuellement être encore stabilisée par addition d'ammoniac ou d'amines.

Exemple I

On met dans un ballon 43,8 g. de méthacrylate d'hydroxy-éthyle, qu'on désignera par la suite par HEMA (96,5 %). On y ajoute sous agitation et par petites portions 23,5 g. de
5 pentoxyde de phosphore à une vitesse telle que la température reste inférieure à 40 °C. On laisse ensuite le mélange continuer à réagir durant encore 4 heures à 40 °C, après quoi il est filtré pour en éliminer le pentoxyde de phosphore non converti éventuel. On ajoute ensuite au mélange réactionnel 32,7 g.
10 d'un mélange d'alcools primaires C-12 et C-13 (Dobanol 23 ex Shell Nederland), et on laisse le mélange réagir à l'air sous agitation à 70-80 °C jusqu'à ce qu'on parvienne à un indice d'acidité d'environ 273.

On obtient ainsi l'émulsifiant I, un mélange de
15 phosphate mono-HEMA, mono-Dobanol, phosphate di-HEMA, phosphate mono-HEMA et phosphate di-Dobanol, avec des traces d'acide phosphorique. La viscosité du mélange limpide est de 1000 cP à 25 °C.

Exemple II

On mélange en pré-émulsion 250 g. d'eau désionisée,
20 5 g. d'émulsifiant I, 210 g. de méthacrylate de méthyle, 285 g. d'acrylate d'éthyle et 1,33 g. de bicarbonate de sodium. Dans un ballon muni d'un agitateur et de moyens de chauffage on réchauffe sous gaz inerte 280 g. d'eau désionisée jusqu'à 80 °C, après quoi on ajoute 1,5 g. de persulfate de potassium. On
25 démarre aussitôt après l'addition de la pré-émulsion. La pré-émulsion est ajoutée au cours de 2,5 heures à une température de 80 °C, après quoi on laisse réagir le mélange de polymérisation encore 1 heure à 85 °C, puis on refroidit l'émulsion. On obtient ainsi une émulsion très faiblement
30 moussante avec une teneur en matière solide d'environ 50 %. La teneur en coagulat est très faible. Le pH de l'émulsion est de 4,2 et sa viscosité de 60 cP (viscosimètre Haake, corps de mesure E 30, à 25 °C et 187,5 rpm). Après réglage du pH à 7,5 environ au moyen d'ammoniaque, la stabilité mécanique de l'émulsion
35 est particulièrement bonne.

Exemple III

On laisse réagir, de la façon décrite dans l'exemple I, 13 kg de méthacrylate d'hydroxyéthyle avec 7 kg de pentoxyde de phosphore. On laisse ensuite réagir à une température de 80 °C 2150 g du produit de réaction formé avec 3394 g. d'un produit d'addition d'oxyde d'éthylène (9,5 moles) et de nonylphénol (produit commercial Berol 09) en présence de 0,32 g. d'hydroquinone jusqu'à ce qu'on parvienne à un indice d'acidité d'environ 159. On obtient ainsi l'émulsifiant III, un liquide limpide jaune clair avec une viscosité de 260 cps à 25 °C et un indice d'acidité de 157,8.

Exemple IV

On mélange en une pré-émulsion 240 g. d'eau déminéralisée, 20 g. d'émulsifiant III, 270 g. d'acrylate d'éthyle, 205 g. de méthacrylate de méthyle et 3 g de bicarbonate de sodium. Dans un ballon muni d'une agitateur et de chauffage, on réchauffe sous gaz inerte 150 g. d'eau déminéralisée jusqu'à 80 °C. On ajoute ensuite 1,5 g. de persulfate de potassium puis démarre aussitôt après l'addition de la pré-émulsion. Cette pré-émulsion est ajoutée à une température de 80 °C au cours de 2 heures, après quoi on laisse réagir le mélange encore 1 heure à 85 °C. L'émulsion est refroidie jusqu'à moins de 40 °C et amenée à pH 8,75 par addition de 6 g d'ammoniaque 25 %. La teneur en matière solide est de 55.2 % et la viscosité de 210 cps à 25 °C (Haake, corps de mesure E-30 à 187,5 rpm). L'émulsion possède une excellente stabilité mécanique, se mélange bien à des pigments et se prête bien à une utilisation comme couche de finissage.

RE V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de préparation d'émulsions de polymères d'addition dans l'eau par polymérisation d'un ou plusieurs monomères en émulsion aqueuse en présence d'un système de catalyseur convenable et d'un ou plusieurs émulsifiants et au besoin d'autres additifs usuels, caractérisé en ce qu'on utilise comme émulsifiant au moins un composé ayant la formule (RO)(TO)PO(OH) dans laquelle R représente un radical dérivé d'un alcool insaturé polymérisable avec 2 à 12 atomes de carbone ou un radical A-B dans lequel A est un radical d'acide avec 3 à 25 atomes de carbone et B un radical dérivé d'un alcool bi-hydroxylé, et dans laquelle T représente un radical dérivé d'un composé hydroxylé du groupe des alcools aliphatiques ramifiés ou non ayant de 6 à 22 atomes de carbone, des alkylphénols polyoxyalkylés avec 7 à 30 atomes de carbone, des produits d'addition de l'oxyde d'éthylène à un alcool aliphatique avec 6 à 22 atomes de carbone et des produits d'addition d'un oxyde d'hydrocarbure mono-oléfinique comportant au moins 3 atomes de carbone à un alcool comportant 1 à 15 atomes de carbone.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise un émulsifiant ayant la formule (A-B-O) (TO)PO(OH) dans laquelle A, B et T ont la signification ci-dessus.
3. Procédé selon ^{1'une} des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on utilise comme émulsifiant un composé ayant la formule (A-BO)(TO)PO(OH) dans laquelle T a la signification ci-dessus, A est un radical d'acide dérivé de l'acide acrylique, méthacrylique ou crotonique et B un radical dérivé d'un diol aliphatique ramifié ou non avec 2 à 6 atomes de carbone.
4. Procédé selon ^{1'une} des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le groupe TO- est un radical dérivé d'un alcool du groupe des alcools aliphatiques ramifiés ou non avec 6 à 22 atomes de carbone et des produits d'addition de l'oxyde d'éthylène à un alkylphénol avec 7 à 30 atomes de carbone.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on effectue la polymérisation en présence d'un mélange d'esters phosphoriques ayant un effet émulsifiant et stabilisant, obtenu en faisant réagir le composé hydroxylé ROH avec du pentoxyde de phosphore dans un rapport molaire compris entre 3 : 1 et 1 : 1 puis en faisant réagir le produit de cette réaction avec le composé hydroxylé TOH dans les proportions de 0,75 à 1,5 mole de TOH par mole de pentoxyde de phosphore mise en jeu initialement.
- 10 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on obtient le mélange d'esters phosphoriques en faisant réagir ROH avec du pentoxyde de phosphore dans un rapport molaire compris entre 1,5 : 1 et 2 : 1 puis en faisant réagir le produit de cette réaction avec TOH dans des proportions d'environ 1 mole de TOH
- 15 par mole de pentoxyde de phosphore mise en jeu initialement.
7. Emulsion aqueuse de polymère d'addition, obtenue avec le procédé selon l'une des revendications 1 à 6.

THIS PAGE BLANK (USPTO)